

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-26548
(P2000-26548A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 222/16		C 0 8 F 222/16	
230/04		230/04	
232/08		232/08	
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-117012	(71) 出願人	390039413 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト SIEMENS AKTIENGESSEL LSCHAFT ドイツ連邦共和国 D-80333 ミュンヘン ヴィッテルスバッハープラッツ 2
(22) 出願日	平成11年4月23日 (1999.4.23)	(72) 発明者	シュテファン ヒーン ドイツ連邦共和国 91058 エルランゲン フルター シュトラーセ 54
(31) 優先権主張番号	1 9 8 1 8 4 4 6 . 8	(72) 発明者	ミヒャエル ゼバルト ドイツ連邦共和国 91085 ワイゼンドルフ ミッテルドルファー ヴェーク 14
(32) 優先日	平成10年4月24日 (1998.4.24)	(74) 代理人	100075166 弁理士 山口 巖
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】 薄膜形成ポリマー

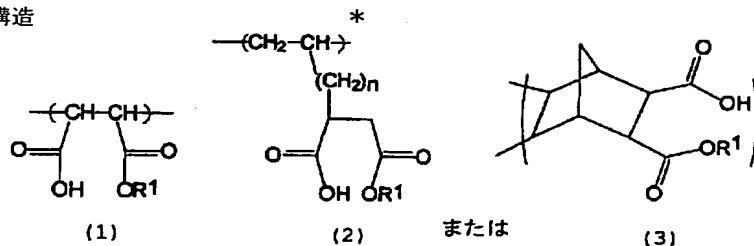
(57) 【要約】

【課題】 種々の用途、特にフォトレジストに使用することのできる 1, 2-ジカルボン酸半エステル群族を有する薄膜形成性の機能性ポリマーを提供する。

【解決手段】 酸不安定性で耐加水分解性ポリマー成分 (A) と耐熱性ポリマー成分 (B) を有する 1, 2-ジカルボン酸半エステル群族を有する機能性ポリマーを形成する。

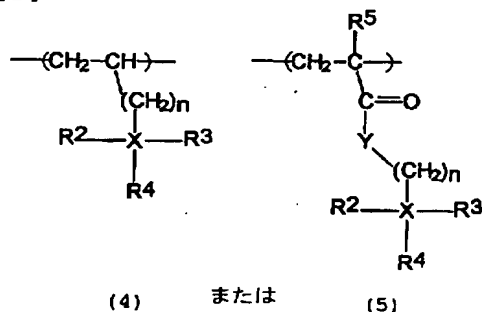
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 以下の構造



の 1～99 モル%の分量の酸不安定性で耐加水分解性の
ポリマー成分 (A)、以下の構造

【化 2】



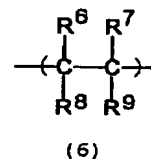
の 99～1 モル%の分量の耐熱性ポリマー成分 (B)

〔式中 $n = 0, 1, 2$ 又は 3 であり、 R_1 は第 3 級炭素原子を介して酸素原子に結合されている合わせて $4 \sim 10$ 個の炭素原子を有する炭化水素基又は 2-テトラヒドロフラン基又は 2-テトラヒドロピラン基であり、 R_2, R_3 及び R_4 は一互いに独立して $C_1 \sim C_6$ -アルキル又は $C_1 \sim C_6$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール又は $C_6 \sim C_{18}$ -アリーールオキシ又は $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール基及び $C_1 \sim C_4$ -アルキレン基を有するアラルキルであり、 R_5 は H 又は $C_1 \sim C_6$ -アルキルであり、 X は Si 又は Sn であり、 Y は O 又は NH である〕を有することを特徴とする 1, 2-ジカルボン酸半エステル群族を有する薄膜形成性機能性ポリマー。

【請求項 2】 ポリマー成分 (A) の分量が $5 \sim 50$ モル%であることを特徴とする請求項 1 記載のポリマー。

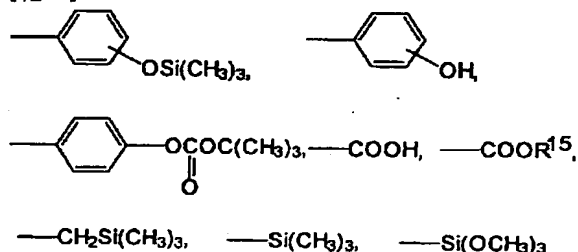
【請求項 3】 以下の構造

【化 3】



〔式中 R_6, R_7, R_8 及び R_9 は一互いに独立して $H, C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール、ハロゲン、 CN 、メトキシフェニル又は以下の構造

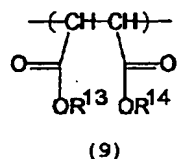
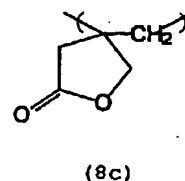
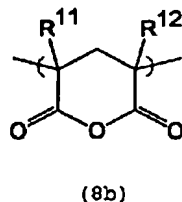
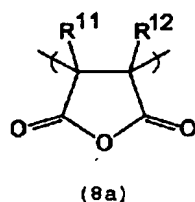
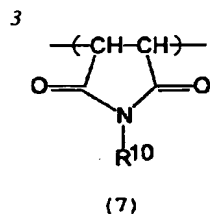
【化 4】



〔式中 R_{15} は $H, C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=CH-CH_2-$ 又は $CH_2=CH-CO-$ を表す〕の基であるもう 1 つの耐熱性ポリマー成分 (C) を $1 \sim 50$ モル%の分量で含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリマー。

【請求項 4】 付加的に、以下の構造

【化 5】



【式中R¹⁰はH、C¹~C⁶-アルキル、C²~C⁶-アルケニル、C⁶~C¹⁸-アリール、ハロゲン又はハロゲン置換されたC¹~C⁶-アルキルであり、R¹¹及びR¹²は-互いに独立して-線状のC¹~C¹⁸-アルキルであり、R¹³及びR¹⁴は-互いに独立して-線状のC¹~C¹⁸-アルキル又はt-ブチルである】の1個の反応基を有するポリマー成分(D)を1~50モル%の分量で含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1つに記載のポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1, 2-ジカルボン酸半エステル群族を有する新規の薄膜形成性の機能性ポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】かなり以前から公知である薄膜形成性の機能性ポリマーは金属、紙及び織物の被覆に並びに例えばヘアスプレーのような化粧品産業に使用されている。製薬産業でもこのようなポリマーは、例えばカプセル化又は作用物質の固定化に使用されている。エレクトロニクス用途には例えばNLOポリマー、即ち非線形光学活性ポリマー、及びフォトラッカ(フォトレジスト)の分野に使用されている。後者の場合ポリマーと光活性、即ち放射線感受性成分から成る混合物が例えば半導体デバ

イスの構造化に使用されている。この場合最も重要な要件は露光波長でのポリマーの高い透明性である。同様の要件は印刷回路板技術で又は光硬化法で使用されるポリマーにも課せられる。

【0003】マレイン酸コポリマーの半エステル(モノエステル)の生成及びそれらのフォトレジストへの使用は例えば国際特許出願公表第96/24621号明細書から公知である。同様に国際特許出願公表第97/14079号明細書からビシナルのジカルボン酸モノエステル群族を有するポリマーをフォトレジストに使用することも公知である。国際特許出願公表第89/07786号明細書には無水マレイン酸及び環状脂肪族炭化水素から成るコポリマーのアルコール分解について記載されている。

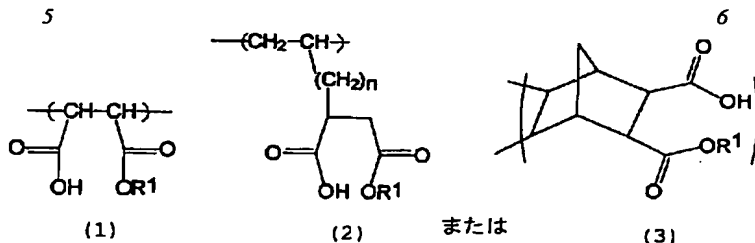
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、種々の用途に適し、特にフォトレジストに使用することのできる、1, 2-ジカルボン酸半エステル群族を有する新規の薄膜形成性の機能性ポリマーを提供することにある。

【0005】

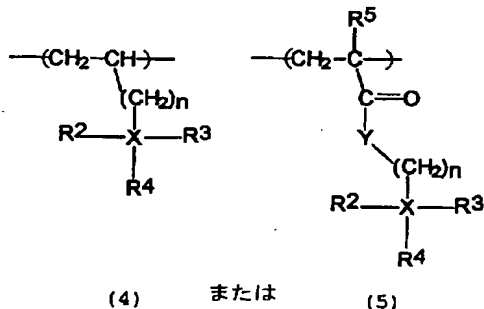
【課題を解決するための手段】この課題は本発明により、以下の構造

【化6】



1～99モル%の分量の酸不安定性で耐加水分解性ポリマー成分(A)と、以下の構造

【化7】



の99～1モル%の分量の耐熱性ポリマー成分(B)

【式中n=0、1、2又は3であり、R1は第3級炭素原子を介して酸素原子に結合されている合わせて4～10個の炭素原子を有する炭化水素基又は2-テトラヒドロフラン基又は2-テトラヒドロピラン基であり、R2、R3及びR4は互いに独立してC1～C6-アルキル又はC1～C6-アルコキシ、C6～C18-アリール又はC6～C18-アリールオキシ又はC6～C18-アリール基及びC1～C4-アルキレン基を有するアルキルであり、R5はH又はC1～C6-アルキルであり、XはSi又はSnであり、YはO又はNHである】とを有する1、2-ジカルボン酸半エステル群族を有する薄膜形成性機能性ポリマーにより解決される。

【0006】ポリマー成分(A)及び(B)の分量は互いに合わせて100モル%とする。成分(A)のポリマーの分量は5～50モル%であると有利である。基R1は例えばt-ブチル基(-C(CH3)3)、t-ペンチル基(-C(CH3)2-C2H5)又は1-アダマンチル基(-C10H15)であってもよい。その他にポリマー成分(B)の主な特徴はその金属成分、即ちシリコン(Si)又は錫(Sn)の存在にある。

【0007】本発明によるポリマーは一構造単位(1)もしくは(2)及び(3)に相応して鎖位又は側位に1、2-ジカルボン酸半エステル群族を有する。鎖位の群族を有する成分(A)及び(B)から成るポリマーは無水マレイン酸コポリマーをt-ブタノールと反応させることにより生成可能である。しかしこの1、2-ジカルボン酸モノ-t-ブチルエステル群族はフマル酸-

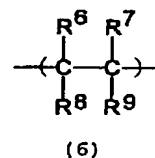
又はマレイン酸モノ-t-ブチルエステルの単独重合又は共重合によりポリマーに導入可能である。

【0008】側位の1、2-ジカルボン酸半エステル群族、即ちポリマーの主鎖と直接結合されてなく主鎖の外側にある群族を有するポリマーは、例えば1-アルキル-2-(3-アルキレン-無水コハク酸)-エチレンとの単独もしくは共重合により及び引続いてのt-ブタノールとの反応又は1-アルキル-2-(3-アルキレン-コハク酸モノ-t-ブチルエステル)-エチレンとの単独重合により得ることができる。その他に構造単位(3)の場合1、2-ジカルボン酸半エステル群族はノルボルニル基を介してポリマーの主鎖と結合されている。

【0009】本発明によるポリマーの生成には一般に成分(A)のモノマーが成分(B)の電子の豊富なモノマーと共重合される。この共重合により一つには高い歩留まりでポリマーが得られ、また一つにはこうしてポリマーの物理的特性を調整することができる。従って例えば一定のSi含有量を実現することができる。

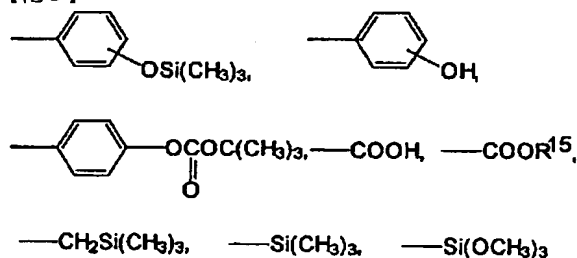
【0010】本発明によるポリマーは一成分(B)の他に一有利には以下の構造

【化8】



【式中R6、R7、R8及びR9は互いに独立して-H、C1～C6-アルキル、C6～C18-アリール、ハロゲン、CN、メトキシフェニル又は以下の構造

【化9】

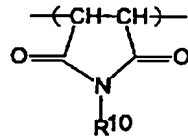


【式中R15はH、C1～C6-アルキル、C6～C18-アリール、CH2=CH- (ビニル)、CH2=CH-CH2- (アリル) 又はCH2=CH-CO-

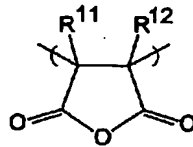
7

表す]の基を有するもう1つの耐熱性ポリマー成分 (C) を含む。

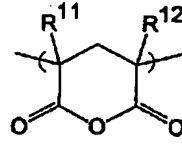
【0011】成分 (A) 及び (B) もしくは成分



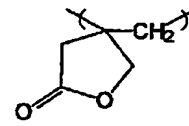
(7)



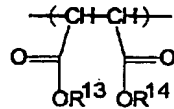
(8a)



(8b)



(8c)



(9)

【式中R10はH、C1～C6-アルキル、C2～C6-アルケニル、C6～C18-アリール、ハロゲン又はハロゲン置換されたC1～C6-アルキルであり、R11及びR12は互いに独立して一線状のC1～C18-アルキルであり、R13及びR14は互いに独立して一線状のC1～C18-アルキル又はt-ブチルである】のもう1つのポリマー成分 (D) を付加的に含んでもよい。

【0012】ポリマー成分 (D) はポリマーの後処理を可能にする反応基を有する。そのため成分 (D) はイミド類 (構造単位 7) 又は無水物もしくはラクトン類 (構造単位 8) もしくはジカルボン酸ジアルキルエステル類 (構造単位 9) を含んでいる。無水コハク酸 (構造単位 8a) 又はグルタル酸無水物 (構造単位 8b) は無水物類に由来し、γ-ブチロラクトン (構造単位 8c) はラクトン類に由来する。

【0013】成分 (D) の分量は1～50モル%である。ポリマー成分 (A) + (B) + (C)、(A) + (B) + (C) + (D) の分量はそれぞれ互いに合わせて100モル%とする。適当なモノマー比の選択によりガラス遷移温度及び溶解度のようなポリマー特性は目標通りに調整することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明を実施例に基づき以下に詳述する。

【0015】例 1

1, 2-ジカルボン酸-モノ-*t*-ブチルエステル類を有するコポリマーの生成

t-ブチルトリメチルシリル-フマル酸塩 11. 3重

* (A)、(B) 及び (C) を有するポリマーは有利には以下の構造

* 【化10】

量部 (「ポリマー科学ジャーナル (J. Polym. Sci.)」第A部; 「ポリマー化学」第25巻 (1987)、第979～986頁により *t*-ブチル-フマル酸塩をヘキサメチルジシラザン又はトリメチルクロルシランとの反応により生成されたもの) を不活性ガス雰囲気下にアリルトリメチルシラン5. 7重量部及びアゾビスイソブチロニトリル0. 08重量部と共に乾燥酢酸エチル15重量部に溶解し、次いで加熱して沸騰させる。

24時間後1重量部の水と混和し、更に3時間加熱して沸騰させる。その後室温に冷却する。このポリマー溶液を石油エーテル (沸騰範囲60～80℃) に滴下し、引続き濾過及び50℃で24時間真空中で乾燥することにより10重量部の無色のポリマー粉末を得る。

【0016】例 2

1, 2-ジカルボン酸-モノ-*t*-ブチルエステル類を有するコポリマーの生成

t-ブチル-フマル酸塩8重量部 (「複素環式化学ジャーナル (J. Heterocyclic Chem.)」第32巻 (1995)、第1309～1315頁に記載の方法より生成) をアリルトリメチルシラン5. 7重量部及びアゾビスイソブチロニトリル0. 08重量部と共に酢酸エチル15重量部に溶解する。この溶液を24時間加熱して沸騰させ、その後室温に冷却する。このポリマー溶液を石油エーテルに滴下 (沸騰範囲60～80℃) し、引続き濾過及び50℃で24時間真空中で乾燥することにより無色のポリマー粉末10重量部を得る。

【0017】例 3

1, 2-ジカルボン酸-モノ-*t*-ブチルエステル類を

9.

有するターポリマーの生成

t-ブチルーフマル酸塩6重量部（「J. Heterocyclic Chem.」32巻（1995）、第1309～1315頁に記載の方法より生成）及び1-ヘキセン2.5重量部をアリルトリメチルシラン5.7重量部及びアゾビスイソブチロニトリル0.08重量部と共に酢酸エチル15重量部に溶解する。この溶液を24時間加熱して沸騰させ、その後室温に冷却する。このポリマー溶液を石油エーテル（沸騰範囲60～80℃）に滴下し、引続き濾過及び50℃で24時間真空中で乾燥することにより無色のポリマー粉末10重量部を得る。

例 4

10

1, 2-ジカルボン酸-モノ-t-ブチルエステル類を有するクオターポリマーの生成

テトラヒドロフラン-ーフマル酸塩4重量部、マレインイミド2重量部及び1-ヘキセン2.5重量部をアリルトリメチルシラン5.7重量部及びアゾビスイソブチロニトリル0.08重量部と共にエチルアセテート15重量部に溶解する。この溶液を24時間加熱して沸騰させ、その後室温に冷却する。このポリマー溶液を石油エーテル（沸騰範囲60～80℃）に滴下し、引続き濾過及び50℃で24時間真空中で乾燥することにより無色のポリマー粉末10.5重量部を得る。